

METHOD OF SURFACE TREATMENT FOR METALLIC MATERIAL, AND FLUORIDATED METALLIC MOLD



Publication number: JP2001240956 2001-09-04

Publication date:

Inventor:

HIBINO YUTAKA; YAMAGUCHI KOICHI; KATO NOBUKO; KAKUMARU KAZUO; IZUMOTO MASAHIRO; EGAWA KATSUICHI ION ENGINEERING RES INST CORP; YAMAGUCHI KOICHI; BRIDGESTONE CORP; SUMITOMO RUBBER IND; MITSUBOSHI BELTING LTD;

Applicant:

Classification:

B29C33/56; B29C33/56; (IPC1-7): C23C8/36; B29C33/38; C23C14/48; C25D7/00 - international:

B29C33/56 - european:

Application number: JP20000055724 20000301 Priority number(s): JP20000055724 20000301

Report a data error he

Abstract of JP2001240956

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the hardness of the surface of a metallic material even in the case of a shape having about 5.0 aspect ratio as well as of a shape of flat sheet, to increase water repellency, and to practically prevent the pollution of the metallic material occurring in the case of use, e.g. as a metallic mold f rubber. SOLUTION: Fluorine gas plasma is generated in vacuum of 0.1-10 Pa, and the metallic material is exposed to this plasma, and then, a high-voltage negativ pulse of 1-50 KeV and 100-2,000 cycle is applied to the metallic material to implant fluorine ions in the surface of the metallic material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001—240956

(P2001-240956A) (43)公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

		D 1		1' / 会中
51) Int. Cl. 7	識別記号	F I		テーマコード (参考
C23C 8/36		C23C 8/36		4F202
B29C 33/38		B29C 33/38		4K024
C23C 14/48		C23C 14/48	Z	4K028
C25D 7/00		C25D 7/00	F	4K029
		審査請求	未請求 請求項の数 6	OL (全7頁)
(21)出願番号	特願2000-55724(P2000-55724)	(71)出願人 592054683		
			株式会社イオン工学研究	汽 所
(22) 出願日	平成12年3月1日(2000.3.1)		大阪府枚方市津田山手 2	2丁目8番1号
		(71)出願人	500093502	
			山口 幸一	
			兵庫県西宮市甲子園口3	三丁目9番2号
		(71)出願人	000005278	
			株式会社プリヂストン	
			東京都中央区京橋1丁	目10番1号
		(74)代理人	100100147	
			弁理士 山野 宏 (タ	外 1名)
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属材料の表面処理方法及びフッ化処理金型

(57)【要約】

【課題】 フラットな平板だけでなく、アスペクト比で 5.0程度の形状でも、金属材料の表面の硬度を高く し、撥水性をあげ、たとえば、ゴム用の金型として使用 したときに、汚染されにくいものにすること。を提供する。

【解決手段】 $0.1\sim10$ Paの真空中で、フッ素系ガスプラズマを発生させ、この中に金属材料をさらし、金属材料に、 $1\sim50$ keV、 $100\sim2000$ サイクルの高圧負パルスを印加して、フッ素イオンを金属材料表面に注入する。

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.1~10Paの真空中で、フッ素系ガスプラズマを発生させ、この中に金属材料をさらし、金属材料に、1~50keV、100~2000サイクルの高圧負パルスを印加して、フッ素イオンを金属材料表面に注入することを特徴とする金属材料の表面処理方法。

1

【請求項2】 フッ素系ガスとして、 ArF_1 、 CF_4 、 NF_1 および C_1 , F_4 よりなる群から選択される少なくとも 1 種類を主成分としたガスを使用することを特徴とする請求項 1 に記載の金属材料の表面処理方法。

【請求項3】 イオン注入時間が5~120分であることを 特徴とする請求項1に記載の金属材料の表面処理方法。

【請求項4】 金属材料の少なくとも表面にはクロムが 含有されていることを特徴とする請求項1に記載の金属 材料の表面処理方法。

【請求項5】 金属材料が金型であることを特徴とする 請求項1~4のいずれかに記載の金属材料の表面処理方 法。

【請求項6】 表面のフッ化化合物中のフッ素元素濃度が30%以上であることを特徴とするフッ化処理金型。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、金属材料の表面処理方法及びフッ化処理金型に関するものである。

[0002]

【従来の技術】金属材料を、例えばゴム・プラスチック 成形品の金型として使用する場合、金型の表面に対して ゴム・プラスチック材料が密着してはがれにくいと、成 形品の生産効率は非常に低下する。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】従来、このような雕型性の改善に関して、次のような提案がなされてきたが、いずれも後述する理由により十分なものとは言えなかった。

【0004】(1)シリコーン系やフッ素系の離型剤を刷毛、スプレー等によって金型表面に塗布する。しかし、この方法では効果が長続きせず、繰り返し塗布する必要があり、①作業環境が悪くなること、②製品の汚れの原因になること、③製品の寸法精度が落ちることなどの問題がある。

[0005](2)金型表面をクロムめっき処理したり、高温窒化処理する。しかし、クロムめっき処理は、薬液の廃液処理を上手に実施しないと公害問題を生じるおそれがある。また、高温窒化処理は、文字通り、600℃以上といった高温での処理が必要であり、加熱による金型の歪みが生じやすく、高い寸法精度を出すことが難しい

[0006](3)ポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)を金属表面にコーテイングしたり、PTFEの微粒子を クロムめっき中に入れる。しかし、いずれも硬度や耐摩 50

耗性、耐熱性に劣り、長期使用に耐えない。

[0007](4)窒素イオン、フッ素イオンなどを質量分離型のイオン加速器を用いて金属表面に注入する。しかし、この方法は一方向からのイオン注入であり、立体物や複雑形状のものにはイオン注入が困難である。そのため、適用対象が平板の金属材料のみであるという問題がある。

[0008]従って、本発明の主目的は、特にゴム・プラスチックに対して離型性の良い表面を得ることができる金属材料のフッ化表面処理方法と、フッ化処理金型とを提供することにある。

【0009】また、本発明の他の目的は、複雑形状の金属表面に対しても離型性の良い表面を得ることができる金属材料のフッ化表面処理方法を提供することにある。 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、プラズマペースイオン注入法を用いて、金属材料表面にフッ素イオンを注入することで上記の目的を達成する。

[0011] すなわち、本発明表面処理方法は、0.1~10Paの真空中で、フッ素系ガスプラズマを発生させ、この中に金属材料をさらし、金属材料に、1~50keV、100~2000サイクルの高圧負パルスを印加して、フッ素イオンを金属材料表面に注入することを特徴とする。

[0012] ここで、フッ素系ガスとしては、ArF,、CF,、NF,およびC,F。よりなる群から選択される少なくとも 1種類を主成分とするガスが好適である。F.ガス単体では、非常に腐食性が強く、取り扱い困難であり、市販もされていない。F.と他のガスとの混合物もしくはカーボンまたは窒素と結合したガスが市販されているため、Ar 30 F,、CF, NF, C,F。が利用しやすい。

[0013]イオン注入時の圧力を0.1~10Pa、金属材料に印加する高圧負パルスを1~50keV、100~2000サイクルとしたのは、フッ素イオンを十分に注入できる良好なプラズマ条件だからである。従来の質量分離型のイオン注入では、ArF,、CF,およびC,F。といった市販のガスを使用してフッ素イオンのみを注入することが可能であった。しかし、プラズマ方式では、試料に負の高電圧をパルス状に印加することは今まで行われていない。また、プラズマ方式では、不純物としてのAr'やC'イオンも同時に注入される。本願発明者等は、これらの余分なイオンの存在下でもフッ素イオンを十分に注入できる良好なプラズマ条件を種々検討した結果、上記のプラズマ条件が好適であることを見出した。特に好ましい負パルス電圧は、金属材料の硬度向上や撥水性の観点からは5~10keV、短時間処理の観点からは20keV以上である。

[0014]イオン注入時間は5~120分であることが好ましい。より好ましくは60分以下である。プラズマベースのイオン注入では、流れる電流量によって金属材料の温度上昇が発生する。例えば、20keVの電圧、6Aの電流で60分処理すると金属材料は300℃程度、30keVの電圧、

8Aの電流で60分処理すると金属材料は380℃程度にまで上昇する。このため、あまり長時間の注入では材料の変形や歪みの発生が起こり好ましくない。長時間注入する場合は、電流量をおさえたり、金属材料に冷却を施こすことが好ましい。逆に、注入時間が5分未満では、十分なフッ素イオンの注入ができず、離型性の改善を図ることが難しい。

【0015】従来の質量分離によるイオン注入では、注入電流がmA以下で、高エネルギーの場合では μAのオーダーである。そのため、10''ions/cm'のイオン注入をす 10 るには数時間もかかってしまう。これに対して、プラズマベースのイオン注入では、金属材料に対して周囲から一度に電流が流入するため、数A~数+Aの電流が流れ、それにより短時間でのフッ化処理が行える。

[0016] 金属材料の温度は処理条件にもよるが、250℃以下程度、特に200℃以下が好ましい。前述の長時間 注入に伴う材料の変形を抑制するためと、クロムめっき 網は300℃を超えると脱水素が起こるためである。

[0017] 注入されたフッ素イオンは金属表面から内部へと浸入して、注入エネルギーとその時の材料の温度 20によって数百nmから数千nm注入され、金属元素と化合物を形成する。クロムめっき鋼ではフッ化クロムが多く生成し、ニッケルが多いとフッ化ニッケルが生成する。その際、フッ素と混合または結合しているArやCもイオン化して同時に注入されるが、Arは希ガスであり他の元素との反応性がなく、直ちに拡散して金属材料中より脱離する。また、Cは金属材料中に残り炭化物を形成するが、炭化物は適度な量であれば硬度や耐食性の向上に役立ち、特性上問題はない。

【0018】金属材料の具体例としては、例えば、ゴム 30 成形品用の金型として使用頻度の高い硬質クロムめつき 鋼、機械構造用の安価な炭素鋼、やや高価なステンレス 鋼、軽量で加工性に優れたアルミ合金の他、軟鋼、鋳鉄、黄銅、ジュラルミン、チタンなど、種々の金属材料に適用できる。フッ素ガスは活性が高く、ほとんどの金属元素と結合して化合物を形成するが、250℃以下でフッ素と安定した化合物を形成する元素を含む金属材料が 好ましい。

[0019] また、金属材料の少なくとも表面にはクロムが含有されていることが好ましい。表面にクロムが含 40 有された金属材料としては、鋼の表面にクロムめっきを施したものやクロム鋼を含有する金属が挙げられる。クロムはフッ素と安定な化合物を形成しやすいからである。さらに、クロムめっき鋼にフッ素イオンの注入を行ってフッ化クロムを形成することは、コストと性能を両立させる点で好ましい。

[0020] フッ化処理された金属材料の用途としては、ゴム・プラスチック成形品用の金型に適していることはもちろん、ゴム・プラスチック成形用押出機のスク

リューの先端や、クロスヘッド用金型や混合機の羽根や 容器などにも適している。

[0021] また、本発明フッ化処理金型は、表面のフッ化化合物生成量中のフッ素が30%元素濃度以上であることを特徴とする。フッ化化合物は活性な物質で、元素比で $1:0.2\sim1:5$ 程度まで結合する。フッ素イオン注入による離型性の改善を期待するには、30%以上のフッ素元素濃度が必要であり、逆に多すぎると安定な化合物とならないからである。特に好ましいフッ化化合物の元素濃度は $50\sim66\%$ である。これは、フッ化化合物がフッ化クロムの場合、フッ素とクロムの結合が $1:1\sim1:2$ のときに特に安定した状態になるからである。

[0022]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。まず、本発明の表面処理方法に用いるプラズマベースイオン注入装置の概略構成を図1に基づいて説明する。この装置は、金属材料1の設置台2を内蔵する真空チャンバー3を具えている。真空チャンバー3は、排気装置4により内部を所定の真空度に保持することができる。一方、金属材料1の設置台2は、ワーク駆動装置5により回転自在に構成され、金属材料1を回転させながらイオン注入を行うことができる。この設置台2は、内部に冷却水を循環することで、金属材料の冷却を行って過度の温度上昇を抑えることができる。

【0023】また、この装置は、所定のフッ素系ガスを真空チャンバー内に導入して、フッ素系ガスプラズマを形成させるための高周波方式プラズマ源6も設けられている。高周波方式プラズマ源6はRF電源7に接続されている。

【0024】さらに、この装置は、金属材料1に高電圧の負電荷を印加する高電圧負パルス電源8も具えている。高電圧負パルス電源8で、所定のエネルギーの負電荷を発生させ、高電圧用フィードスルー9を通じて金属材料1に負電荷のパルスを印加する。

【0025】フッ素系ガスプラズマを形成すると共に金属材料に負電荷のパルスを印加すると、プラズマ中のフッ素イオンあるいはArFi、CFi、NFi、CrFi等のイオンが金属材料に引き付けられ、フッ素イオンが注入される。金属材料に負電荷のパルスを印加してイオンを注入するので、金属材料が平板でなく凹凸のある立体形状物でも、電界が金属材料の形状にそって発生し、この表面に対してほぼ直角にフッ素イオンが衝突する。このため、金属材料に凹凸があっても、金属材料の表面全体にフッ素イオンを注入することができる。

【0026】 (実験例1) このようなプラズマベースイオン注入装置を用いて、寸法:100×100×1mmの硬質クロムめっき鋼のプレートに、次の条件でC,F。またはArF,ガスプラズマを発生させ、フッ素イオンを注入した。

[0027]

圧力: 0.8Pa

5

注入時間:10、20、60分

印加電圧とサイクル: C, F, ガスの場合: 1 keV, 5 keV 200pps

ArF, ガスの場合:10keV, 30keV

1000pps

[0028] 前記の各条件でフッ素イオンを注入した硬 質クロム鍔について、注入されたフッ素元素の分布、表 面の硬度、表面の撥水性(濡れ接触角)、ゴムの成形用 金型として使用したときの耐汚染性の評価をした。

【()()29】注入されたフッ素元素の深さ方向の分布 は、二次イオン質量分析法(SIMS)で測定した。その結 果を図2に示す。図2の横軸は金属材料表面からの深さ 10 を示し、原点が金属材料の表面を示している。フッ素元 素の注入量は注入時間とともに表面層より深く注入さ れ、印加電圧が高い程表面層より深い位置にピークを持 って注入される。フッ素元素濃度のピークの位置は、同 じ印加電圧ではあまり変わらない。これは、反応する元 素濃度が金属材料の金属元素によって決まるためと考え られる。

[0030]表面の硬度はダイナミック硬度を測定して 評価した。その結果を図3に示す。このグラフに示すよ うに、C, F, 、ArF, ガスプラズマからのフッ素イオンの注 20 入により、硬度が高くなっていることがわかる。特に、 5~10keVの注入において硬度が高く、30keVや1keVでは その上昇割合は低くかった。これは、30keVでは金属材 料の温度上昇により材質が軟化したためであり、1keV では硬度アップの効果そのものがやや低いためである。

【0031】表面の撥水性は、水に対する接触角を協和 界面科学社製CA-X型により25℃大気中にて測定して評価 した。その結果を図4に示す。注入時間と共にぬれ接触 角は増大し、特に、1keV, 5keVなどの比較的低いエネ ルギーの方が接触角の増加が大きい。これは、より表面 付近にフッ素濃度が高いためである。

【0032】ゴム成形用金型として使用したときの耐汚 染性は、テスト用のプレートと特定のゴムを接触させた 状態で当該ゴムの加硫を繰り返し実施し、プレート表面 の付着物をスキャナーを使用して読み取り、画像処理し て得られるピクセル濃度を金型の汚染度として評価する こととした。テストプレートには、ArF,ガス雰囲気、印 加電圧:10keVまたは30keVで1000pps、注入時間10分ま たは60分ものと、イオン未注入のものを用いた。

トが均一に評価できるように、一定量のゴムを入れ、一 定条件で加硫できる金型を使用した。この金型は、下 型、中型、上型からなり、中型には19mmφの孔が設けら れている。

【0034】下型の上にテスト用の硬質クロム鋼のプレ ートを20×20mmに切断してのせ、その上に中型をのせ、 中型に設けられた19mmφの孔に、天然ゴムを主成分とす る表1に示した配合のゴム組成物からなる未加硫シート を一定量秤量して入れる。その後、上型をセットして金 型を組み立てる。組み立てた金型を熱プレスに挿入し、

脱気を3回した後、ラム圧9.8MPa(100kg/cm²)で加硫 する。

[0035]

【表1】

材料名	配合量(重量部)		
天然ゴム(SMR-5L)	70		
スチレン-ブ タジ エンゴ ム	3		
ステアリン酸	1		
加工助剤	1		
亜鉛華(3号)	5		
硫黄	2.2		
カーホ ンフ ラック(SRF)	25		
カーホ ンプ ラック(HAF)	25		
プ ロセスオイル(ナフテン系)	10		
老化防止剤	6.1		
加硫促進剤	1.8		

【0036】上記の操作を試料ごとに繰り返し、加硫回 数ごとにプレートからサンプリングして、プレート表面 の付着物をスキャナーで読み取り、金属表面の汚染状態 を画像処理してピクセル濃度を求めた。

【0037】イオン注入の条件毎のゴム加硫回数による 汚染度の変化は図5の通りであった。イオン注入なしの プレートは、ゴム加硫回数が進むにつれて汚染度が大き くなっているのに比べて、フッ素イオンを注入したプレ ートは、ゴムの加硫を繰り返しても汚染度の変化が少な く、顕著に汚染されにくくなっていることがわかった。 【0038】また、フッ素イオンの注入エネルギー別に 30 比較すると、注入エネルギーが比較的低い方が汚染度が 低い。従って、汚染防止に対して、表面近くのフッ素濃 度が高く、表面のぬれ接触角が高いことの効果が大きい

【0039】 (実験例2) 次に、図1の装置を用いてク ロムめっき鋼へのフッ素イオン注入を行い、注入条件、 ・フッ素元素濃度、離型性(金型の耐汚染性)および腐食 性の関係について調べた。

【0040】試験片は実験例1で用いた材質・サイズの プレートとし、試験条件は表2に示す通りとした。表2 [0033] この評価には、各種表面処理をしたプレー 40 に示す以外の試験条件は、圧力: 0.8Pa、パルスサイク ル:1000pps、フッ素系ガス:ArF,である。比較例とし て、質量分離型のイオン注入も行った。離型性は、実験 例1における耐汚染性試験と同様の方法で評価した。フ ッ素元素濃度はX線光電子分光分析装置 (XPS:X-ray P hoto-electronic Spectroscopy) により測定した。腐 食性は塩水噴霧腐食試験により評価した。各評価結果も 併せて表2に示す。

[0041]

ことがわかった。

【表 2 】

8

Cr 中の 金型汚染性試験 塩水噴霧腐食試験 イオン注入条件 フッ案含有量 (%) ×:離型効果がなく 〇:腐食、変色 9 30keV 汚染された なし 5×1016ions/cm2 比 注入時間:8hr 敦 ×:離型効果がなく ○: 腐食、変色 18 例 30keV なし 5×1017ions/cm2 汚染された 注入時間:2hr ◎:腐食、変色 〇:やや離型効果が 3.5 10keV 1 なし 薄いが汚染がない 注入時間: 10min ②: 雕型効果が十分 ②:腐食、変色 6 2 10keV 2 あり金型汚染がない なし 注入時間: 30min △:腐食はないが 〇: 摩型効果が十分 70 10keV 3 あり金型汚染がない やや変色 注入時間 : 60min 〇:離型効果が十分 〇:腐食、変色 施 48 20keV 例 あり金型汚染がない なし 注入時間 : 10min △:腐食はないが ②: 離型効果が十分 20keV 76 あり金型汚染がない やや変色 注入時間:60min 〇:腐食、変色 ②: 離型効果が十分 5 1 30keV あり金型汚染がない なし 注入時間: 10min

【0042】表2に示すように、比較例ではイオン注入に数時間と言う長時間を要したにも関わらず、フッ素元素濃度はいずれも20%を下回っている。そして、離型効果がほとんど見られなかった。これに対して、実施例で20はいずれも60分以下の短時間でフッ素元素濃度はいずれも30%を超えている。そして、優れた離型効果を有していることも確認された。特に、20keV以上とした場合、10分の短時間でも十分離型性に優れたフッ化処理が行えていることがわかる。

[0043] (実験例3)次に、図1の装置を用いて、表面に凹凸のある金属材料に対しても均一にフッ化処理できるかどうかを試験した。試験は、図6に示すように、階段状に形成したサンプルホルダ20の段差面にサンプル21を設置し、各段差面を遮蔽板22で仕切って、サンプル21が遮蔽板22とサンプルホルダ20で囲まれる溝の底に設置されている状態を形成して行った。

【0044】サンプルは10×60×1mmの硬質クロムめっ

き鋼プレートである。サンプルホルダが階段状に形成されているため、遮蔽板とサンプルホルダで囲まれる溝のアスペクト比が溝ごとに異なる。ここではアスペクト比を0~6の範囲とした。アスペクト比とは、溝の深さ/溝幅のことである。アスペクト比0は平板で溝のない状態を示している。

【0045】溝の内部にサンプルを設置してイオン注入処理後、そのサンプル表面の元素分析を行い、フッ素元素濃度と水に対する接触角を調べた。イオン注入条件は、圧力:0.8Pa、注入時間:10分、印加電圧とサイクル:20keV,200pps フッ素系ガス:ArF,である。フッ素元素濃度はX線光電子分光分析装置(XPS:X-ray Photo-electronic Spectroscopy)により測定した。接触角は協和界面科学社製CA-X型により25 \mathbb{C} 大気中にて測定して評価した。その結果を表3に示す。

[0046]

【表3】

WW 1 LL.	E1-	Ole	Сг2Р	C1s	接触角(度)
アスペクト比	Fla		 		103
0	66	15	14	5	
1	62	18	15	5	104
2	64	20	12	4	101
3	61	19	14	6	101
<u> </u>	59	23	14	4	102
	58	21	16	5	100
1 5 1	32	41	20	7	83

50

[0047] 表3に示すように、アスペクト比が5以下の場合、30%以上のフッ素元素濃度の注入を行えることが確認された。また、水の接触角は100度以上であり、ほぼ均一にフッ素イオンの注入ができていることがわかる。十分なイオン注入がされなかった部分は表面酸化層が多く、接触角も低くやや親水性である。

[0048]

【発明の効果】以上、説明したように、本発明方法によれば、プラズマベースイオン注入法を用いることで、離型性に優れた金属表面のフッ化処理を行うことができ

る。特に、凹凸のある複雑形状の金属材料に対しても、 均一にイオン注入を行うことができる。

【0049】また、本発明金型は、フッ素イオンの注入により表面硬度が高く、撥水性が増大し、ゴム用の金型として使用したときに汚染されにくいものになる。この効果は、他の接着しやすいプラスチック材料を成型する金型や、混合機、押出し成型機等に対しても同様に期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の処理方法に用いるプラズマベースイオ

ン注入装置の概略図である。

【図2】注入されたフッ素元素の厚さ方向の分布を示す グラフである。

【図3】フッ素イオンの注入時間と金属材料表面の硬度 との関係を示すグラフである。

【図4】フッ素イオンの注入時間とぬれ接触角との関係 を示すグラフである。

【図5】 金属材料をゴム成形用金型として使用したとき の汚染性を示すグラフである。

【図6】アスペクト比の異なる金属材料へのフッ化処理 10 方法を示す説明図である。

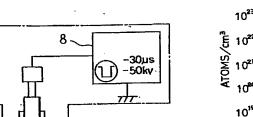
【符号の説明】

1 金属材料

- 設置台
- 真空チャンバー
- 排気装置
- ワーク駆動装置
- 髙周波方式プラズマ源
- RF電源
- 高電圧負パルス電源
- 高電圧用フィードスルー
- サンプルホルダ 20
- サンプル 21
- 22 遮蔽板

【図1】





【図6】

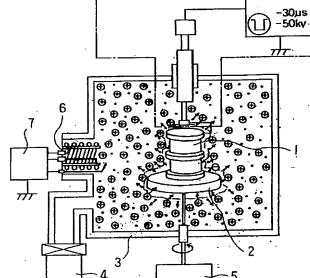
MICRONS

10keV-60min

10keV-10min

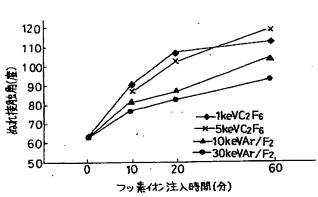
【図2】

20keV-10min 20keV-60min

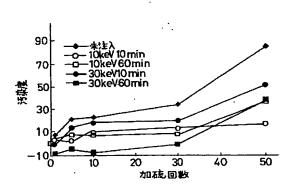


21 20

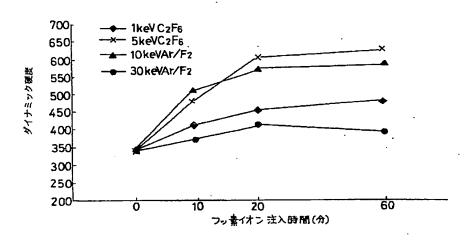
【図4】



[図5]



[図3]



フロントページの続き

(71)出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(71)出願人 000006068

三ツ星ベルト株式会社

兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

(71)出願人 597007994

株式会社ヤマニシ

兵庫県神戸市西区平野町福中193番地の1

(72) 発明者 日比野 豊

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株

式会社イオン工学研究所内

(72)発明者 山口 幸一

兵庫県西脇市野村町字上の段1790-496

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所

内

(72)発明者 加藤 信子

東京都小平市小川東町3丁目1番1号 株

式会社プリヂストン内

· (72)発明者 角丸 一夫

兵庫県神戸市中央区筒井町2丁目1番1号

住友ゴム工業株式会社内

(72)発明者 巖本 政博

兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

三ツ星ベルト株式会社内

(72)発明者 江川 勝一

兵庫県神戸市西区平野町福中193-1 株

式会社ヤマニシ内

Fターム(参考) 4F202 AJ09 CA30 CD22

4K024 AA02 AB01 BA02 BB07 DB03

DB10 GA03 GA16

4K028 BA01 BA11 BA12

4K029 BA42 BD03 CA10 EA05